

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-316567

(43)Date of publication of application : 06.11.1992

(51)Int.Cl.

C07D307/60
B01J 38/00
// C07B 61/00

(21)Application number : 03-108326

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 15.04.1991

(72)Inventor : TOMITA SHINPEI
IHARA TATSUYA
NAKAMURA HIROFUMI

(54) REGENERATION OF CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the fluidity of a catalyst and increase the efficiency of reaction by keeping the fine particle content of a catalyst in a fluidized bed reactor at a high level.

CONSTITUTION: A catalyst extracted from a fluidized bed reactor is crushed and used as the reaction catalyst by returning to the reactor. The amplitude of the deviation of the pressure difference between the bottom and the top of the catalyst layer in the fluidized bed is remarkably lowered and the fluidity is improved by this process. The yield of maleic anhydride can be improved and, furthermore, the optimum reaction temperature is lowered by 10° C partly owing to the activation of the catalyst caused by the crushing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3020004号

(P3020004)

(45) 発行日 平成12年 3 月15日 (2000. 3. 15)

(24) 登録日 平成12年 1 月14日 (2000. 1. 14)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 7 D 307/60

C 0 7 D 307/60

B

B 0 1 J 38/00

B 0 1 J 38/00

C

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

請求項の数 1 (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平3-108326

(22) 出願日

平成 3 年 4 月15日 (1991. 4. 15)

(65) 公開番号

特開平4-316567

(43) 公開日

平成 4 年11月 6 日 (1992. 11. 6)

審査請求日

平成 9 年11月17日 (1997. 11. 17)

(73) 特許権者 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72) 発明者

富田 晋平

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地三菱化成株式会社水島工場内

(72) 発明者

井原 達也

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地三菱化成株式会社水島工場内

(72) 発明者

中村 宏文

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地三菱化成株式会社水島工場内

(74) 代理人

100084320

弁理士 佐々木 重光

審査官

内田 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の再生方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数 4 の炭化水素を流動床にて酸素で酸化して無水マレイン酸を製造するプロセスにおいて、流動床反応器から抜き出した触媒を粉砕し、再び該反応器へ戻すことを特徴とする触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭素数 4 の炭化水素を流動床にて酸素で酸化することにより効率よく無水マレイン酸を製造することのできるように改良した触媒の再生方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、V-P-O 系触媒を用い、流動床で空気と炭素数 4 の炭化水素から無水マレイン酸を製造する方法は公知である。その際、流動床で効率よく無水

2

マレイン酸を製造するには、常により流動状態を保持することが必要である。そのためには流動触媒の粒度分布、なかでも微小粒子の含有量が重要であって、一般的には、常に、流動床反応器中の触媒は、45 μ m より小さい微小粒子を少なくとも 20 重量%以上、好ましくは 30 重量%以上含有していることが望ましい。一方、かかる微小粒子は、より大きい粒子に比べサイクロンによる捕集効率が劣るため、放置しておくこと次第に減少し、流動状態の悪化を招くことになる。しかるに、従来の流動床反応器中の微小粒子割合を保持する方法としては、通常、補給触媒の粒径を小さくするか、又は流動床反応器から触媒を抜き出し分級して微小粒子分だけを該反応器へ戻すかのいずれかの方法が採られているにすぎない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のように一般的に小さな粒径の触媒だけを製造しようとする従来の方法では、流動床反応器サイクロンでは捕集できない微粉も増加し、効率よく微小粒子の多い触媒を経済的に製造することは難しいという問題があった。また、流動床反応器から抜き出した触媒を分級して微小粒子だけを流動床反応器へ戻す従来の方法にも、経済的にコスト高につくという問題があった。

【0004】本発明は、上記のような従来の課題を解決し、はるかに経済的に流動床反応器中の微小粒子含有率を高く保持し得る、改良された触媒の再生方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、炭素数4の炭化水素を流動床にて酸素で酸化して無水マレイン酸を製造するプロセスにおいて、流動床反応器から抜き出した触媒を粉砕し、再び該反応器へ戻すことを特徴とする触媒の再生方法を要旨とするものである。

【0006】

【作用】かかる本発明の触媒を反応器から抜き出し、粉砕して反応器へ戻す方法は、抜き出した触媒を分級して微小粒子だけを反応器に戻す従来の方法に比べ、はるかに経済的に多量の微小粒子を得ることができるばかりか、更に予想もしなかったことながら、粉砕により触媒の活性な面が現われて流動性だけでなく触媒自体の活性も向上する、という利点もあることが見出され、完成さ*

*れたものである。

【0007】また、従来は、流動性の良好な流動床触媒の形状としては、通常、一般的に球状が要求され、本発明で述べられている様な球状ではない触媒の破砕品などでは流動に対し悪影響があると考えられてきた。しかしながら、実際には、本発明の触媒を粉砕する方法では、微小粒子割合の増加のために、はるかに経済的に流動状態を改善し得ることが初めて見出されたものである。

【0008】本発明の対象とする触媒は、炭素数4の炭化水素（例えばブタン）と酸素から無水マレイン酸を製造するのに用いる触媒で、具体的にはV-P-O系結晶酸化物であり、担体を含んでいてもいなくても良い、また適当な添加物が含まれていてもよい。

【0009】流動床反応器から抜き出した触媒の粉砕は、公知のどの方法によってもよいが、一般的にはジェットミル、ボールミル等が適当である。しかしながら、20 μ mより小さい粒子が増加すると反応器サイクロンによる捕集効率が低下し、細かすぎる粉砕は好ましくないもので、望ましくは50 μ m以下～20 μ m以上の微小粒子ができるだけ多く得られる様に粉砕すればよい。

【0010】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。ここで、本発明における「無水マレイン酸の収率」及び「触媒中の微小粒子含有率」は、下記式の数1及び数2により表される。

【数1】

$$\text{無水マレイン酸収率} = \frac{\text{生成した無水マレイン酸のモル数}}{\text{供したブタンのモル数}} \times 100\%$$

【数2】微小粒子含有率＝触媒中の45 μ mより小さい粒子の重量%

また、最適反応温度とは、反応温度を変化させて収率が最大となる反応温度をいう。なお、例中、「%」は、特に断らない限り、重量によるものである。

【0011】

【比較例1】金網トレイ10枚で縦方向に仕切られた長さ200cm、直径10cmの流動床反応器にて、微小粒子含有率27%、平均粒径57 μ mのV-P-O触媒を820g充てんし、SV700hr⁻¹、ブタン濃度4%、圧力1.5kgで反応させたところ、最適反応温度438℃で無水マレイン酸収率は44%の結果が得られた。また、この時、触媒層の底部と上部の差圧のフレの振巾は9.5mmH₂Oであった。

【0012】

【実施例1】比較例1で用いたのと同じ触媒を、ボールミルで20分間粉砕した後、篩で22 μ mより小さい粒子を分離除去したところ、平均粒径46 μ mで微小粒

子含有率43%の触媒が得られた。この触媒を用い比較例1と同様な方法で反応させたところ、最適反応温度437℃で無水マレイン酸収率46.3%の結果が得られた。また、この時、触媒層の底部と上部の差圧のフレの振巾は7.5mmH₂Oを示し、比較例1の結果と比べ、明らかに触媒の粉砕により触媒の流動性の改善されたことが判る。

【0013】

【比較例2】比較例1で用いたのと同じ触媒1ccをとり、固定床反応器にて、SV1000hr⁻¹、常圧、ブタン濃度4%で反応させたところ、最適反応温度460℃でブタン転化率は88.5%、無水マレイン酸収率は49.2%の結果が得られた。

【0014】

【実施例2】実施例1の方法で粉砕した後、篩で小さい粒子を分離した触媒を用いた他は、比較例2と同様にし

の結果が得られた。また、この時、比較例2の結果に比べ、最適反応温度で10℃の低温化が認められることは、粉碎により触媒活性そのものも向上していることを明らかに示すものである。

【0015】

【発明の効果】本発明の触媒の再生方法によれば、流動床反応器にてブタンと酸素からの無水マレイン酸の製造*

＊において、流動床反応器から抜き出した触媒を粉碎し、再び該反応器へ戻して反応させるという簡易な方法によって、触媒の流動性を常によい状態に保ち得るばかりか、触媒自体の活性をも向上させ、その結果、反応が効率よく行われて無水マレイン酸収率を高め、最適反応温度の低下をもたらすなど、工業的価値ある顕著な効果を奏することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭49-133291(JP, A)
特開 昭52-63892(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07D 307/60

B01J 38/00

C07B 61/00

CA(STN)

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The playback approach of the catalyst characterized by pulverizing the catalyst extracted from the fluid bed reactor in the process which oxidizes the hydrocarbon of a carbon number 4 with oxygen with the fluid bed, and manufactures a maleic anhydride, and returning to this reactor again.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the playback approach of the catalyst improved so that a maleic anhydride could be manufactured efficiently by oxidizing the hydrocarbon of a carbon number 4 with oxygen with the fluid bed.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the method of manufacturing a maleic anhydride from the hydrocarbon of air and a carbon number 4 with the fluid bed using a V-P-O system catalyst is well-known. In order to manufacture a maleic anhydride efficiently with the fluid bed in that case, it is required to hold an always good flow condition. For that purpose, the content of a minute particle is important also in the particle size distribution of a fluid catalyst, and, as for the catalyst in a fluid bed reactor, it is general always desirable to contain the minute particle smaller than 45 micrometers 30% of the weight or more preferably at least 20% of the weight or more. On the other hand, since the collection efficiency by the cyclone is inferior in this minute particle compared with a larger particle, when it is left, it will decrease gradually and aggravation of a flow condition will be caused. However, as an approach of holding the minute particle rate in the conventional fluid bed reactor, the approach of whether particle size of a supply catalyst is made small or for a catalyst to be extracted and classified from a fluid bed reactor, and to return only a part for a minute particle to this reactor is usually taken.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the conventional approach of generally manufacturing only the catalyst of a small particle size as mentioned above, in the fluid-bed-reactor cyclone, the fines which cannot carry out uptake also increased and manufacturing an efficient catalyst with many minute particles economically had the problem of being difficult. Moreover, there was a problem that it was economically attached to cost quantity also in the conventional method of classifying the catalyst extracted from the fluid bed reactor, and returning only a minute particle to a fluid bed reactor.

[0004]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the conventional approach of generally manufacturing only the catalyst of a small particle size as mentioned above, in the fluid-bed-reactor cyclone, the fines which cannot carry out uptake also increased and manufacturing an efficient catalyst with many minute particles economically had the problem of being difficult. Moreover, there was a problem that it was economically attached to cost quantity also in the conventional method of classifying the catalyst extracted from the fluid bed reactor, and returning only a minute particle to a fluid bed reactor.

[0004] This invention solves the above conventional technical problems, and aims at offer of the playback approach of the improved catalyst that the minute particle content in a fluid bed reactor can be held highly economically far.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached this invention, as a result of advancing examination wholeheartedly that this purpose should be attained. That is, in the process which oxidizes the hydrocarbon of a carbon number 4 with oxygen with the fluid bed, and manufactures a maleic anhydride, this invention pulverizes the catalyst extracted from the fluid bed reactor, and makes a summary the playback approach of the catalyst characterized by returning to this reactor again.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

OPERATION

[Function] The approach of extracting and pulverizing the catalyst of this invention from a reactor, and returning to a reactor Compared with the conventional method of classifying the extracted catalyst and returning only a minute particle to a reactor, with that a lot of minute particles can be obtained economically far and having not carried out anticipation further, either A certain thing is found out and the advantage that a field [activity / catalyst] appears by grinding and not only a fluidity but the activity of the catalyst itself improves is also completed.

[0007] Moreover, generally the shape of a ball was usually conventionally required as a configuration of a fluid good fluid bed catalyst, and it has been thought in the crushing article of a catalyst which is stated by this invention and which is not spherical that there is a bad influence to a flow. However, by the approach of pulverizing the catalyst of this invention, it is found out for the first time in fact that a flow condition can be far improved economically for the increment in a minute particle rate.

[0008] The catalyst made into the object of this invention is a catalyst used for manufacturing a maleic anhydride from the hydrocarbon (for example, butane) and oxygen of a carbon number 4, and it is specifically a V-P-O system crystal oxide, even if support is included, it is not necessary to be and, and the suitable additive may be contained.

[0009] Although grinding of the catalyst extracted from the fluid bed reactor is good also by the approach of a well-known throat, generally a jet mill, a ball mill, etc. are suitable. However, what is necessary is just to grind to the appearance from which the collection efficiency by the reactor cyclone will fall if a particle smaller than 20 micrometers increases, and it is desirable, there are many minute particles 50 micrometers or less - 20 micrometers or more as possible, and it is obtained since too fine grinding is not desirable.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Next, this invention is not restricted by the following examples although an example and the example of a comparison explain this invention still more concretely. Here, "the yield of a maleic anhydride" and "the minute particle content in a catalyst" in this invention are expressed by several 1 of the following type, and several 2.

[Equation 1]

$$\text{無水マレイン酸収率} = \frac{\text{生成した無水マレイン酸のモル数}}{\text{供したブタンのモル数}} \times 100\%$$

[Equation 2] Minute particle content = weight [of the particle smaller than 45 micrometers in a catalyst] % and the optimal reaction temperature mean the reaction temperature from which reaction temperature is changed and yield serves as max. In addition, among an example, especially "%", unless it refuses, it is based on weight.

[0011]

[The example 1 of a comparison] When it was filled up with 27% of minute particle content, and 820g of V-P-O catalysts of 57 micrometers of mean diameters and they were made to react by SV700hr-1, the butane concentration of 4%, and the pressure of 1.5kg in the fluid bed reactor with a die length [of 200cm, and a diameter of 10cm divided into the lengthwise direction out of which it comes ten wire gauze trays, as for maleic-anhydride yield, 44% of result was obtained with the optimal reaction temperature of 438 degrees C.